

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-224715

(43)Date of publication of application : 12.08.2004

(51)Int.Cl.

C07C 51/15
B01J 31/22
C07C 53/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 2003-012839

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 21.01.2003

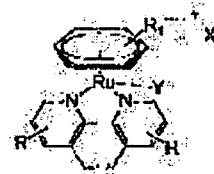
(72)Inventor : HIMEDA YUICHIRO
ONOZAWA NOBUKO
SUGIHARA HIDEKI
ARAKAWA HIRONORI
KASUGA KAZUYUKI**(54) METHOD FOR PRODUCING FORMIC ACID FROM CARBON DIOXIDE AND HYDROGEN AND METHOD FOR FIXING CARBON DIOXIDE AND METHOD FOR ACCELERATING THE REACTIONS BY IRRADIATION OF LIGHT****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing formic acid, comprising reacting carbon dioxide with hydrogen in the presence of a compound useful as a catalyst for reacting the carbon dioxide with hydrogen, and to provide a method for fixing the carbon dioxide.

SOLUTION: This method for producing the formic acid comprises reacting carbon dioxide with hydrogen in the presence of one of compounds represented by general formulas (I) to (IV) [R¹ groups are each identically or differently H, an alkyl, an aromatic group, OH, COOR, CONRR', halogen (X), OR, SR, NRR', or PRRR'; M₁ groups are each identically or differently Ir, Rh or Ru; R is H, an alkyl, an aromatic group, OH, COOR, CONRR', X, OR, SR, or the like; Y is a halogen or H; X is a counter anion for forming a metal complex], and the method for fixing the carbon dioxide comprises utilizing the above-described reaction.



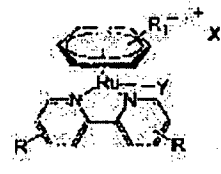
(I)



(II)



(III)



(IV)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (OS/16).

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-224715

(P2004-224715A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 51/15	C07C 51/15	4G069
B01J 31/22	B01J 31/22	4H006
C07C 53/02	C07C 53/02	4H039
// C07B 61/00	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-12839 (P2003-12839)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成15年1月21日(2003.1.21)	(72) 発明者	姫田 雄一郎 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	小野澤 伸子 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	杉原 秀樹 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	荒川 裕則 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素と水素から蟻酸を製造する方法及び二酸化炭素の固定化方法および光を照射させることによってこれらを促進させる方法

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素と水素を反応させる触媒として有用な化合物を用いた二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法を提供する。

【解決手段】 二酸化炭素と水素を反応させるに際して、水と一般式 (I) ~ (IV)

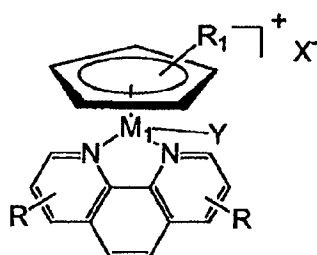
【化6】

【特許請求の範囲】

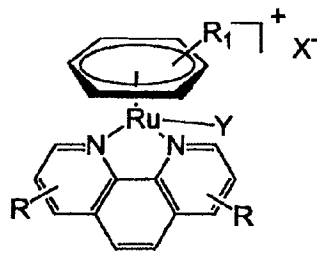
【請求項 1】

二酸化炭素と水素を反応させるに際して、水と一般式 (I) ~ (IV)

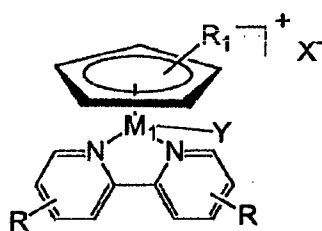
【化 1】



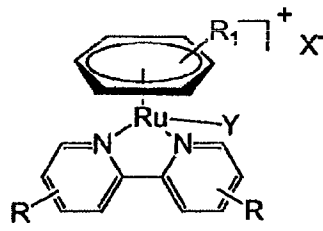
(I)



(II)



(III)



(IV)

(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-OH$)、エステル基 ($-COOR$)、アミド基 ($-CONRR'$)、ハロゲン ($-X$)、酸素官能基 ($-OR$)、硫黄官能基 ($-SR$)、窒素官能基 ($-NRR'$)、リン官能基 ($-PRR'R''$) であり同一でも異なってもよい。 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 R は、水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-OH$)、エステル基 ($-COOR$)、アミド基 ($-CONRR'$)、ハロゲン ($-X$)、酸素官能基 ($-OR$)、硫黄官能基 ($-SR$)、窒素官能基 ($-NRR'$)、リン官能基 ($-PRR'R''$) であり同一でも異なってもよい。 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で表されるいずれかの化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法。

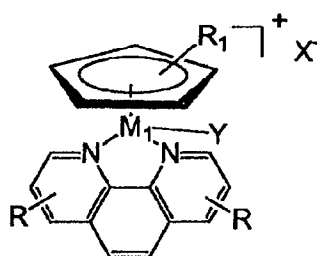
【請求項 2】

光を照射しつつ、二酸化炭素と水素を反応させる請求項 1 に記載した蟻酸の製造方法。

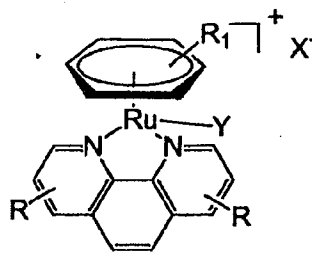
【請求項 3】

二酸化炭素と水素を反応させるに際して、水と一般式 (I) ~ (IV)

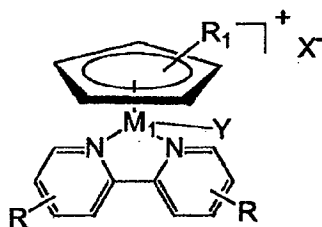
【化2】



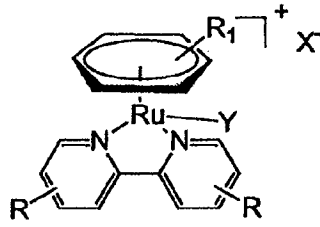
(I)



(II)



(III)



(IV)

(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-\text{OH}$)、エステル基 ($-\text{COOR}$)、アミド基 ($-\text{CONRR}'$)、ハロゲン ($-\text{X}$)、酸素官能基 ($-\text{OR}$)、硫黄官能基 ($-\text{SR}$)、窒素官能基 ($-\text{NRR}'$)、リン官能基 ($-\text{PRR}'\text{R}''$) であり同一でも異なってもよい。 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 R は、水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-\text{OH}$)、エステル基 ($-\text{COOR}$)、アミド基 ($-\text{CONRR}'$)、ハロゲン ($-\text{X}$)、酸素官能基 ($-\text{OR}$)、硫黄官能基 ($-\text{SR}$)、窒素官能基 ($-\text{NRR}'$)、リン官能基 ($-\text{PRR}'\text{R}''$) であり同一でも異なってもよい。 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で表されるいずれかの化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させる二酸化炭素の固定化方法。

【請求項4】

光を照射しつつ、二酸化炭素と水素を反応させる請求項3に記載した二酸化炭素の固定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】

本発明は、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法及び光を照射させることによってそれらを促進させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、二酸化炭素と水素を反応させることは自体は知られていた。例えば、従来反応としては、Chem. Lett. p. 863 (1976) Chem. Commun. p. 1465 (1993)、特開昭51-138614号、特開昭56-166146号などが挙げられるが、これらの反応にはいずれも有機溶媒を用いたり、アミン等の添加物が必要である。(特許文献1、特許文献2及び非特許文献1参照)

また、超臨界中で反応させることは、特開平7-173098号、特開2001-288

10

20

30

40

50

137号、

有機化合物化学協会誌、第52巻第12号 pp. 1032-1043 (1994)、Nature Vol 368, p. 231 (1994)、Chem. Lett. p. 1016 (2001)、J. Am. Chem. Soc. p. 7963 (2002)、J. Am. Chem. Soc. p. 344 (1996)、Inorg. Chem. p. 1606 (2002)などに記載されている。(特許文献3~4及び非特許文献2~7参照)

さらに、水溶液中で反応させることは、特開昭56-140948、Chem. Commun. p. 971 (1999)、Appl. Organometal. Chem. p. 857 (2000)、Inorg. Chem. p. 5083 (2000)に記載されている。(特許文献5及び非特許文献8~10参照)

さらにまた、常温常圧下水溶液中で固体触媒を用いた反応は、J. Am. Chem. Soc. p. 6319 (1983) その他固体触媒を用いた二酸化炭素の接触水素化反応は数多く知られている。(非特許文献11参照)

また、これまでに知られている二酸化炭素の接触水素化反応の均一系金属錯体触媒は、ほとんどがリン配位子を用いられており、窒素配位子を用いたものはこれまで少なかった。

(非特許文献12及び非特許文献13参照)

一方、光を照射させながら二酸化炭素の水素化反応は、これまで知られていなかった。光による二酸化炭素の還元反応は、たとえば、Helv. Chim. Acta p. 1065 (1986)の様に、古くから知られていたが、有機溶媒中の反応で、アミン等の犠牲試薬が必須であり、反応速度が極めて遅く、また生成物の単離精製の煩雑さなど実用化には向かなかった。(非特許文献14参照)

【特許文献1】特開昭51-138614号公報

【特許文献2】特開昭56-166146号公報

【特許文献3】特開平7-173098号公報

【特許文献4】特開2001-288137号公報

【特許文献5】特開昭56-140948公報

【非特許文献1】Chem. Lett. p. 863 (1976) Chem. Commun. p. 1465 (1993)

【非特許文献2】有機化合物化学協会誌、第52巻第12号 pp. 1032-1043 (1994)

【非特許文献3】Nature Vol 368, p. 231 (1994)

【非特許文献4】Chem. Lett. p. 1016 (2001)

【非特許文献5】J. Am. Chem. Soc. p. 7963 (2002)

【非特許文献6】J. Am. Chem. Soc. p. 344 (1996)

【非特許文献7】Inorg. Chem. p. 1606 (2002)

【非特許文献8】Chem. Commun. p. 971 (1999)

【非特許文献9】Appl. Organometal. Chem. p. 857 (2000)

【非特許文献10】Inorg. Chem. p. 5083 (2000)

【非特許文献11】J. Am. Chem. Soc. p. 6319 (1983)

【非特許文献12】J. Mol. Catal. A 1995, v. 101, p. 33

【非特許文献13】J. Mol. Catal. 1989, v. 57, p. 47

【非特許文献14】Helv. Chim. Acta 1986, v. 69, p. 1065

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

二酸化炭素の大気中における濃度は年々増大しており、その固定法の開発は急務の課題で

ある。当面は海中ないしは地中へ廃棄されると思うが、将来的にはできるだけ多くの部分を炭素資源として再利用でき、かつ貯蔵が容易な液体又は固体の有機化合物への化学変換が望まれている。また、その工程で新たな二酸化炭素の発生が抑えられるようなエネルギー消費量少ない変換法の開発が不可欠である。

近年、水素化反応による二酸化炭素の化学的固定化に有効な高活性な遷移金属錯体触媒の開発が望まれている。

これまで、遷移金属錯体を用いる二酸化炭素の水素化反応によって、主にギ酸もしくはその誘導体を生成することが知られている。代表的な例を挙げると、(1) Chem. Lett. p. 863 (1976) などのように、有機溶媒もしくは水との混合溶媒中、トリエチルアミン等の有機アミンの存在下、ギ酸を製造する方法。(2) 特開平7-173098号では、超臨界状態にある二酸化炭素と水素をアミン等の塩基性物質存在下反応させる方法。(3) 特開昭56-140948、Chem. Commun. p. 971 (1999) に記載された炭酸塩の水溶液中二酸化炭素と水素からギ酸を製造する方法。(4) J. Am. Chem. Soc. p. 6319 (1983) に記載された担持パラジウムを用いた炭酸塩の水溶液中常温常圧で水素を通じさせることによってギ酸を製造する方法等が知られている。(1) - (3) については、J. Am. Chem. Soc. p. 7963 (2001) にまとめられている。

前記(1)(2)の方法では、アミンやアルコール等の有機物を添加する必要があること、また生成するギ酸の量はアミン等の添加量の最大2倍程度に限られていること、さらに生成物であるギ酸と添加した有機物の分離等の問題がある。(3)、(4)の方法は、水媒体中での反応であり、有機物を用いないという特徴を有しており、特に(4)は、常圧反応又は低圧での反応であるが、何れも触媒回転数もしくは触媒回転効率が十分とは言えず、実用には適さない。(2)は他の方法に比べ触媒効率が高いが、超臨界状態を発生させる必要があり、高圧反応システムと煩雑な操作が必要となる。

一方、これまでの二酸化炭素の水素化反応において、ギ酸生成の駆動力は圧力もしくは熱によるものであった。圧力や熱の代わりに光エネルギーの利用できることは、極めて意義深いものである。従来知られている二酸化炭素の光還元反応は、有機溶媒中の反応で、アミン等の犠牲試薬が必須であり、反応速度が極めて遅く、また生成物の単離生成の煩雑さなど実用化には向かなかった。

本発明が解決しようとする課題は、遷移金属錯体触媒存在下、有機物を全く用いない水媒体中、温和な条件または光を照射することで二酸化炭素の水素化によってギ酸へと導く二酸化炭素の固定化法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

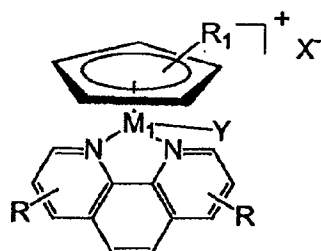
本発明は、イリジウム、ロジウム、ルテニウム等の金属錯体の化合物の触媒存在下、有機物を全く用いない水溶液中温和な条件下、場合によっては可視光を照射しながら二酸化炭素の水素化することを特徴とする。

本発明は、二酸化炭素と水素の反応を行わせるために触媒の探索及び反応系の検討を行った結果、特定の有機窒素化合物配位子を有する新規の金属錯体が、水および無機塩の水溶液中、場合によっては可視光を照射しながら、二酸化炭素の水素化反応が起こることが確認でき、蟻酸の製造方法、及びこの反応を利用して二酸化炭素の固定化法を提供することである。

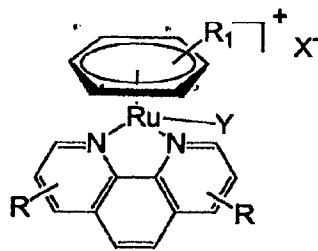
すなわち、

二酸化炭素と水素を反応させるに際して、水と一般式(I)～(IV)

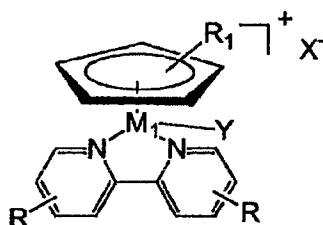
【化3】



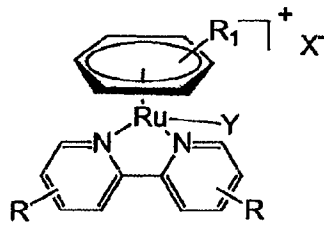
(I)



(II)



(III)



(IV)

(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-OH$)、エステル基 ($-COOR$)、アミド基 ($-CONRR'$)、ハロゲン ($-X$)、酸素官能基 ($-OR$)、硫黄官能基 ($-SR$)、窒素官能基 ($-NRR'$)、リン官能基 ($-PRR'R''$) であり同一でも異なってもよい。 M_1 は Ir 、 Rh 若しくは Ru であり、 R は、水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-OH$)、エステル基 ($-COOR$)、アミド基 ($-CONRR'$)、ハロゲン ($-X$)、酸素官能基 ($-OR$)、硫黄官能基 ($-SR$)、窒素官能基 ($-NRR'$)、リン官能基 ($-PRR'R''$) であり同一でも異なってもよい。 Y はハロゲン又は水素であり、 X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表わす。) で表されるいずれかの化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、および、この反応を利用して二酸化炭素の固定化法を提供することができた。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明において用いている「錯体」とは、一般式 (I) ~ (IV) で示されるイリジウム、ロジウム、ルテニウム金属錯体触媒を用いる。

本発明で用いる金属錯体のシクロペンタジエニル配位子及びアレーン配位子は、脂肪族 (アルキル基) 基、脂環族基、芳香族基、エステル基 ($-CO_2R$)、アミド基 ($-CONRR'$)、ハロゲン ($-X$)、酸素官能基 ($-OR$)、硫黄官能基 ($-SR$)、窒素官能基 ($-NRR'$)、リン官能基 ($-PRR'R''$) などが、1個又は複数置換しているもよい。複数置換する場合、同じであっても異なっているもかまわない。なかでも、ロジウム、イリジウムにはペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、ルテニウムにはヘキサメチルベンゼン配位子の活性が高い。

本発明で用いる金属錯体には、有機窒素化合物配位子を用いる。特にピピリジンまたはフェナントロリン誘導体が好ましい。式中の R は、水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-OH$)、エステル基 ($-COOR$)、アミド基 ($-CONRR'$)、ハロゲン ($-X$)、酸素官能基 ($-OR$)、硫黄官能基 ($-SR$)、窒素官能基 ($-NRR'$)、リン官能基 ($-PRR'R''$) などの置換基を示す。また R は同一又は異なった置換基でもよい。本発明で用いる金属錯体の金属原子と結合する配位子は、水素分子存在下ヒド

10

20

30

40

50

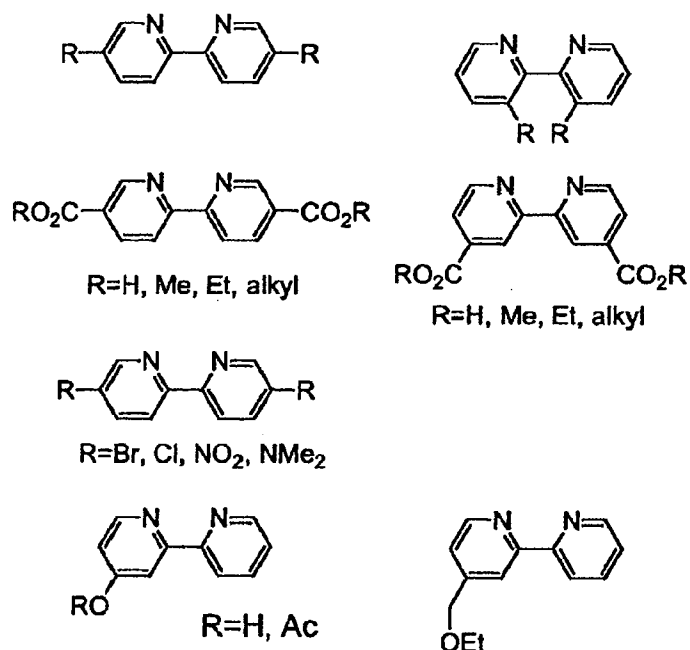
リド錯体 ($Y=H$) を形成し得るものであればどんなものでも構わない。例えば、ハロゲンイオン、アクア配位子 (H_2O) などが挙げられる。ここで、ヒドリド錯体 ($Y=H$) は、本反応の触媒として機能する。

本発明で用いる金属錯体のカウンターアニオンは特にその種類を限定しない。例えば、ハロゲンアニオンや過塩素酸アニオンなど、反応液に溶解すればどんなものでも構わない。

【0006】

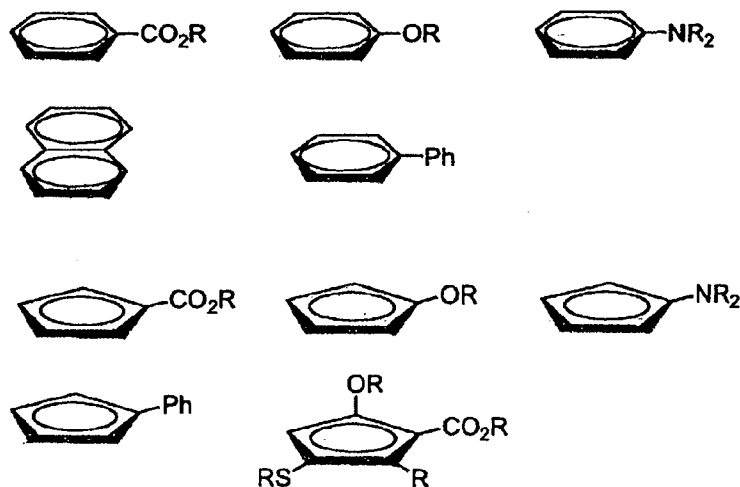
本発明で用いる金属錯体で用いたポリピリジン配位子の一例として次のようなものがある。

【化4】



また、本発明で用いる金属錯体で用いたシクロペンタジエニル配位子およびアレーン配位子の一例として次のようなものがある。(下記式中で、Rは水素又はアルキル基であり、同一でも異なってもよい。)

【化5】



本発明で用いる媒体としては、水を用いる。純水もしくは無機塩の水溶液で反応は進行する。好ましくは、水溶液中アルカリ性を呈する無機塩が望ましい。特に、第Ⅰ族または第Ⅱ族の炭酸塩又は炭酸水素塩が好ましく、その例としては、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 などが挙げられる。又は二酸化炭素を圧入もしくはバブリングすることによって炭酸塩又は炭酸水素塩を生成する第Ⅰ族または第Ⅱ族の水酸化物も好ましく、その例としては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Ca(OH)_2 、 Ba(OH)_2 、 Sr(OH)_2 などが適当である。また、アルコールやアミン等の有機物を混合させてもなんら反応を妨げることはないため、水-有機物の混合溶媒を用いてもよい。

10

本発明における上記の金属錯体の使用量については、上限及び下限はなく、反応液への溶解性及び経済性などに依存する。適切な触媒濃度は $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ Mで、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ Mとする。

本発明における反応に用いられる圧力は、特に上限及び下限はないが、一般に常圧以上が用いられる。圧力は高いほうが好ましいが、装置及び運転コスト等の経済的な理由に依存する。

本発明における反応温度は、十分な反応速度で反応が進行する方が有利である。好ましくは40度以上200度以下が好ましい。

本発明における光源は500Wのキセノンランプ(400 nm 以下および 750 nm以上の波長はカットした可視光)を用いたが、太陽光でもよい。

20

【0007】

本発明の蟻酸の製造方法および二酸化炭素と水素を反応させる二酸化炭素の固定化方法は、光を照射しつつ行くと反応が促進される。

また、興味深いことには、紫外線、赤外線を除いた可視光線でも効果があることが確認されている。

【0008】

実施例1～14

内容積20 ml オートクレーブに所定の金属錯体と充分に脱気した無機塩の水溶液(10 ml)を仕込み、二酸化炭素と水素ガスの1対1の混合ガスを所定の圧力で圧入又はバブリングし、所定の温度、時間で反応を行った。生成したギ酸の分析は液体クロマトグラフィーにより行なった。すなわち、反応生成物の一部を採取し、これを2 mMリン酸水溶液を展開液とするカラム(TSK gel SCX(H^+)):TOSOH)に通し、流出する液について波長210 nmにおける吸光度を測定し、得られた測定値と検量線から算出した。その結果を表1に示した。

30

【0009】

【表1】

表1 Rh, Ru, Ir錯体を用いた二酸化炭素の水素化

実施例	触媒 / 濃度	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Catalyst}} \text{HCO}_2\text{H}$			
		反応条件 反応溶液 / 反応時間 (h) / 温度(°C) 触媒回転数 触媒回転効率 ^a 最終ギ酸濃度 / mM			
1	$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N KOH / 60 / 80	360	5.8	36
2	$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{O} / 20 / 40$	97	4.9	20
3	$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	フタル酸標準液 (pH 4.01) / 20 / 40	97	4.9	20
4	$\text{Cp}^*\text{RhL}^1\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N KOH / 60 / 80	320	5.3	32
5	$\text{Cp}^*\text{RhL}^1\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / 20 / 80$	50	2.5	5
6	$\text{Cp}^*\text{RhL}^2\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N KOH / 60 / 80	360	5.8	36
7	$\text{Cp}^*\text{RhL}^2\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{O} / 20 / 80$	110	5.5	11
8	$\text{Cp}^*\text{RhL}^2\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / 20 / 80$	124	6.2	12
9	$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N KOH / 20 / 80	216	11	22
10	$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{O} / 20 / 80$	130	6.5	13
11	$\text{Cp}^*\text{RhL}^3\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N $\text{KHCO}_3 / 21 / 80$	2400	114	240
12	$(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{phen})\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N KOH / 60 / 80	50	0.8	5
13	$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N KOH / 20 / 80	58	3	6
14	$\text{Cp}^*\text{IrL}^3\text{Cl}_2 / 1 \times 10^{-4}$	1 N KOH / 19 / 80	5400	242	540

Cp*=pentamethylcyclopentadienyl, bpy=2,2'-bipyridine, phen=1,10-phenanthroline

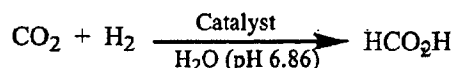
L¹=2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, L²=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, L³=4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline.反応条件: p = 4 MPa (CO₂:H₂ = 1:1);^a反応1時間当たりの触媒回転数

実施例 15 ~ 20

内容積 20 ml のステンレスオートクレーブおよび硝子製オートクレーブにそれぞれ所定の金属錯体 (10 μmol) と充分に脱気した pH 6.86 のリン酸緩衝溶液 (10 ml) を仕込み、二酸化炭素と水素ガスの1対1の混合ガスを 4 MPa で圧入した。硝子製オートクレーブに 500 W のキセノンランプ (400 nm 以下および 750 nm 以上の波長はカットした可視光) で照射した。これらの装置を室温で 20 時間攪拌を行った。生成したギ酸の分析は液体クロマトグラフィーにより行い、その結果を表 2 に示した。

【表 2】

表2 可視光で活性化される二酸化炭素の水素化反応



実施例	触媒	触媒回転数 (光照射)	触媒回転数 (暗反応)
15	$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})\text{Cl}_2$	66	3
16	$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Phen})\text{Cl}_2$	41	< 1
17	$\text{Cp}^*\text{IrL}^1\text{Cl}_2$	59	2
18	$\text{Cp}^*\text{IrL}^2\text{Cl}_2$	47	< 1
19	$\text{Cp}^*\text{IrL}^3\text{Cl}_2$	37	2
20	$\text{Cp}^*\text{IrL}^4\text{Cl}_2$	12	< 1

Cp^* =pentamethylcyclopentadienyl, bpy=2,2'-bipyridine, phen=1,10-phenanthroline

L^1 =5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine, L^2 =2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid,

L^3 =2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid, L^4 =4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline.

反応条件: $c(\text{catalyst}) = 1 \text{ mM}$; $p = 4 \text{ MPa}$ ($\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$); $t = 25^\circ\text{C}$; $T = 20 \text{ h}$;

in pH 6.86 phosphate buffer solution

【0010】

表1に示すように、一般式(I)～(IV)で示される金属錯体触媒について二酸化炭素の水素化を水媒体で行ったところ、ギ酸が生成することを見いだした。このポリピリジン系配位子を用いた反応では、塩基性条件下だけではなく、従来法では知られていなかった中性、酸性条件下でも、反応は進行する(実施例2, 3, 5, 7, 8, 10)。また、ルテニウム、イリジウム錯体も同様に触媒活性を有することがわかった(実施例12-14)。

特に、ピリジン環上にヒドロキシ基を有する配位子をもつ錯体の触媒活性は飛躍的に向上することがわかった(実施例11, 14)。

表2では、可視光による二酸化炭素の水素化反応の促進効果を示した。実施例15-20で明らかなように、室温では暗反応はほとんど進行しないが、可視光を照射することで反応が促進される。

【0011】

【発明の効果】

以上述べた通り本発明によれば、二酸化炭素と水素を反応させる触媒を用いて、二酸化炭素と水素を反応させるギ酸の製造方法、及び二酸化炭素の固定化方法を提供することができた。本発明の特徴は、これまでの二酸化炭素の水素化法に比べ、比較的低压条件で、アミン等の有機物を必要とせず、塩基性条件以外にも、中性又は酸性条件下でも反応が進行する特徴を有する。

また、本反応では触媒の光活性化効果が示され、二酸化炭素の水素化反応では初めての例になる。水素化反応の駆動力として、圧力や熱以外に光エネルギーを利用できることは、二酸化炭素削減に極めて有効な手法となりうる。

フロントページの続き

(72)発明者 春日 和行

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4G069 AA06 BA27A BA27B BA48A BC70B BC71B BC74B BE13A BE13B BE46B

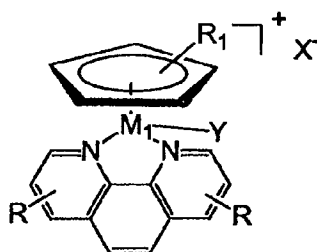
CB25 CB74 DA02

4H006 AA02 AC29 AC46 BA22 BA23 BA24 BA44 BA47 BA95 BC11

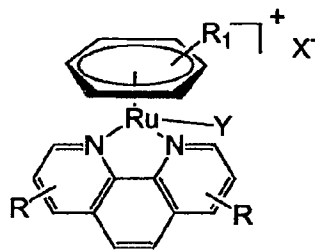
BC16 BE20 BE41

4H039 CA65 CL45

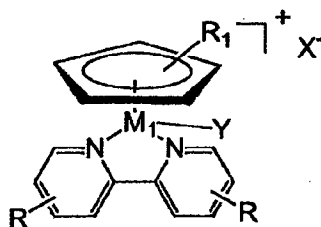
【要約の続き】



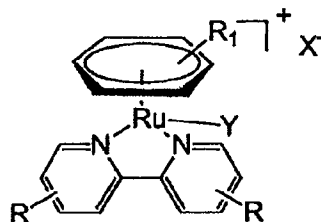
(I)



(II)



(III)



(IV)

(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-\text{OH}$)、エステル基 ($-\text{COOR}$)、アミド基 ($-\text{CONRR}'$)、ハロゲン ($-\text{X}$)、酸素官能基 ($-\text{OR}$)、硫黄官能基 ($-\text{SR}$)、窒素官能基 ($-\text{NRR}'$)、リン官能基 ($-\text{PRR}'$ R') であり同一でも異なってもよい。 M_1 は Ir, Rh 若しくは Ru であり、R は、水素原子、アルキル基、芳香族基、水酸基 ($-\text{OH}$)、エステル基 ($-\text{COOR}$)、アミド基 ($-\text{CONRR}'$)、ハロゲン ($-\text{X}$)、酸素官能基 ($-\text{OR}$)、硫黄官能基 ($-\text{SR}$)、窒素官能基 ($-\text{NRR}'$)、リン官能基 ($-\text{PRR}'$ R') であり同一でも異なってもよい。Y はハロゲン又は水素であり、X は金属錯体を形成するカウンターアニオンを表す。) で表されるいずれかの化合物の存在下で、二酸化炭素と水素を反応させる蟻酸の製造方法、および、この反応を利用した二酸化炭素の固定化法。

【選択図】 なし

OTHER PAGE BLANK (USPTO)